

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277987

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C25D 9/06

(21)Application number : 2002-083338

(71)Applicant : TAYCA CORP  
MINOURA HIDEKI  
YOSHIDA TSUKASA

(22)Date of filing : 25.03.2002

(72)Inventor : YOSHIDA TSUKASA  
MINOURA HIDEKI  
TAKAHASHI YASUTAKA  
BAN TAKAYUKI  
SAWATANI SEIICHI  
OYA TOMOKAZU

## (54) ELECTROLYTIC SYNTHETIC METHOD OF CERAMIC THIN FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of synthesizing a ceramic thin film of remarkably poor conductive TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or the like by electrolysis.

SOLUTION: The electrolytic synthetic method of the ceramic thin film is performed by using a liquid prepared by mixing an organic molecule having a property of being at least partially dissolved in a stable basic aqueous solution containing titanium, vanadium, niobium or tantalum as a metal species and of releasing electrochemically oxidized proton with the solution as a bath, forming a composite film of metal oxide with the organic molecule on a conductive substrate by anodic electrolysis and removing the organic molecule in the film by heating the resultant composite film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3536210

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277987

(P2003-277987A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 2 5 D 9/06

C 2 5 D 9/06

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-83338(P2002-83338)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(71) 出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(71) 出願人 500568963

箕浦 秀樹

岐阜県羽島郡笠松町下新町100

(71) 出願人 500569720

吉田 司

岐阜県岐阜市南鏡島4-29-1 ライオン

ズガーデン南鏡島501

(74) 代理人 100060368

弁理士 赤岡 進夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス薄膜の電解合成法

(57) 【要約】

【課題】 導電性が極めて乏しい $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ などのセラミックス薄膜を電解によって合成する方法を提供する。

【解決手段】 金属種としてチタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルを含む化合物の安定な塩基性水溶液に、少なくとも部分的にこの水溶液に溶解し、電気化学的に酸化されプロトンを放出する性質を持つ有機分子を混合した液を浴とし、この浴からのアノード電解によって導電性基板上に金属酸化物と有機分子の複合膜を形成し、得られた複合膜の熱処理によって膜中の有機分子を除去することを特徴とするセラミック薄膜の電解合成法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属種としてチタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルを含む化合物の安定な塩基性水溶液に、少なくとも部分的にこの水溶液に溶解し、電気化学的に酸化されプロトン放出する性質を持つ有機分子を混合した液を浴とし、この浴からのアノード電解によって導電性基板上に金属酸化物と有機分子の複合膜を形成し、得られた複合膜の熱処理によって膜中の有機分子を除去することを特徴とするセラミック薄膜の電解合成法。

【請求項2】前記有機分子はヒドロキノン、レソルシノール、カテコール、ピロガロールまたは1, 2, 4-ベンゼントリオールから選ばれる請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、センサー、ディスプレイ、太陽電池、蛍光体、光触媒など種々の用途における電気、電子、光学デバイスの作製に有用なセラミックス薄膜の電解合成法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】様々な電気、電子、光学デバイスに用いられる機能性セラミックスは薄膜の形態で用いられることが多く、組成、構造、膜厚などを容易に制御できる薄膜作成法が必要となる。温和な環境での薄膜作製手法であり、膜厚の調節やパターンニングも容易な溶液からの電解合成は、低環境負荷で低コストな手法となる。電解合成法は、金属薄膜などの導電性材料については表面処理（いわゆる「電解めっき」）には工業的に幅広く用いられており、高密度電子デバイスの微細配線パターン作製についても実用化されつつある。しかし、電気伝導性の限られるセラミックス材料については、薄膜の電解合成は通常困難となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】導電性に乏しいセラミックス薄膜の電解合成手法としては、金属硝酸塩の酸性水溶液（あるいは他の金属塩に硝酸塩を添加）中でのカソード電解によって硝酸イオンを還元し、電極基板近傍でのpH上昇によって金属水酸化物の薄膜析出を誘起し、これを熱処理して金属酸化物薄膜を得る手法がTiO<sub>2</sub>

(C. Natarajan and G. Nogami, J. Electrochemical Soc., 143, 5 (1996).), ZrO<sub>2</sub> (L. Gal-Or, I. Silberman and R. Chaim, J. Electrochem. Soc., 138, 1939 (1991).), CeO<sub>2</sub> (Y. Zhou, R.J. Phillips and J.A. Switzer, J. Am. Ceram. Soc., 78, 981 (1995).), YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (H. Minoura, K. Naruto, H. Takano, E. Haseo, T. Sugiura, Y. Ueno and T. Endo, Chem. Lett., 397 (1991).) などについて知られているが、析出する水酸化物薄膜が電氣的に絶縁性のため、特に析出物が構造的に密で基板を一樣に覆ってしまう場合には極薄い膜厚まで薄膜成長が停止してしまう。定電流電解によって強制的に薄膜を成長させることも出来る

が、この場合導電パスが確保されることが必要となつて、ポーラスな形態の膜となつたり、膜中に溶媒成分が多量に含まれることが原因で、熱処理段階において著しい体積収縮が起こり、膜にクラックを生じたりしやすい。TiO<sub>2</sub>については、三塩化チタンの酸性水溶液中でのTi(III)種のTi(IV)への酸化を利用したアノード析出(L. Kavan, B. O'Regan and M. Gratzel, J. Electroanal. Chem., 346, 291 (1993).) も知られているが、この場合も得られる析出物は絶縁性の水酸化チタンで、前述のカソード析出手法と同様の問題点を有している。上記以外に、結晶化したセラミックス微粒子の懸濁液中で2電極間に高い電圧を印加して、電気泳動によって薄膜を形成させる手法（特開平11-310898「結晶性酸化チタン膜の形成方法」、A. Stanley, B. Verity and D. Matthews, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 52, 141 (1998).) なども知られている。数マイクロメートル程度の厚い膜が得られるものの、微粒子を出発原料とするために得られる薄膜はポーラスな形態となり、コンパクトな構造の膜を得るには不向きである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属種としてチタン、バナジウム、ニオブまたはタンタルを含む化合物の安定な塩基性水溶液に、少なくとも部分的にこの水溶液に溶解し、電気化学的に酸化されプロトン放出する性質を持つ有機分子を混合した液を浴とし、この浴からのアノード電解によって導電性基板上に金属酸化物と有機分子の複合膜を形成し、得られた複合膜の熱処理によって膜中の有機分子を除去することを特徴とするセラミック薄膜の電解合成法を提供することによってコンパクトな構造のセラミックス薄膜を得る課題を解決する。

## 【0005】

【実施態様】本発明は、特開2001-322815「チタン含有水溶液の製造方法」に記載された手法と日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集(2000年10月11日発行)177ページに記載された手法によって調製したTi, V, Nb, Taなどの塩基性水溶液に、電気化学的に容易に酸化されプロトン放出する性質を持つヒドロキノンなどの有機分子を混合した浴からのアノード電解によって、金属塩と有機分子の複合膜が得られ、これが導電性を有する事を利用し、本来導電性を有さない材料について高速な薄膜電解合成に成功したものである。得られた複合膜は熱処理によって膜中の有機分子が除去され、金属酸化物薄膜となる。従来知られるセラミックス薄膜の電解合成手法によっては、析出物が絶縁性であるため、特に膜が構造的に緻密で導電性基板の露出が無い場合には、極めて薄い膜しか得られないが、本手法では膜中に導入される有機分子の導電性を利用することで、緻密な構造を有した平滑な膜について比較的厚い膜厚領域までの容易な膜厚制御が可能となる。

【0006】Ti(IV), Nb(V), Ta(V)などの金属イオンは

水酸化物イオンとの親和性が極めて高く、水溶液中で容易にハイドロゲルを生成するため、安定な水溶液を得ることが困難である。フッ化物イオン、塩化物イオン、硫酸イオンなどの特定の酸を含む強酸性水溶液や、ペルオキソ錯体や特定の有機酸配位子を含む錯体を形成することで水溶液となることが知られている。これらの溶液のpHを上昇させると溶存種の加水分解が起こり、水酸化物のゲルを与える。従来知られるセラミックス薄膜の電解合成法はこの原理を利用したものであるが、析出物が絶縁性のために問題を生じることが上記の通りである。

【0007】一方、本発明者らは金属アルコキシドと特定のアルキルアンモニウム水酸化物の混合によって安定な塩基性水溶液を得る手法を近年発明した(特開2001-322815「チタン含有水溶液の製造方法」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集(2000年10月11日発行)177ページ)。溶存種の厳密な構造は現在までに明らかとされていないが、この溶液はpHを低下させることで金属水酸化物の沈殿を生じるという、上述の酸性水溶液とは逆の性質を持つ。よってアノード電解によって電極近傍のpHを低下させることで水酸化物の薄膜を析出させることが可能となるが、この場合析出物が絶縁性であるゆえに生じる問題は解決されない。これに対し、発明者らは特定の芳香族有機分子(主に有機色素)を共存させた亜鉛塩の水溶液からのカソード電解によって、酸化亜鉛と有機分子の複合膜を形成する手法(T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, T. Oekermann, G. Schneider and D. Woehrle, Chem. Lett., 599-600 (1998)., T. Yoshida and H. Minoura, "Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films", Adv. Mater., 12, 1219-1222 (2000).)をこれまでに見出している。特定の有機分子はこの過程で電気化学的に還元され、亜鉛イオンと安定な錯体を形成することが分かり(T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura and H. Minoura, "Electrochemical Self-Assembly of Nano-Porous ZnO/Eosin Y Thin Films and its Sensitized Photoelectrochemical Performance", Adv. Mater., 12, 1214-1217 (2000).)、薄膜の成長を促進する作用があることが分かった。

【0008】そこで上記の金属塩の塩基性水溶液に、電気化学的に容易に酸化されてプロトンを放出する性質のあるハイドロキノンなどの有機分子を添加し、アノード電解を行なったところ、金属成分とキノンの複合膜が得られることが明らかとなった。膜中に導入されたキノン成分が導電性を有するために、析出する薄膜が極めて平滑で密な構造を有するにも関わらず、数マイクロメートル程度の厚さの膜を短時間に形成できることが分かった。薄膜を熱処理することで有機成分は除去され、結晶性の金属酸化物薄膜とすることが出来る。この段階で膜体積は半分程度に減少するが、これに伴うクラック生成

は見られなかった。本発明は従来知られる手法とは全く異なる原理に基づくものであり、特に導電性の限られたセラミックス薄膜を容易に電解合成できるという特徴を持つ。

【0009】

【実施例】TiO<sub>2</sub>薄膜の作製について例を示すが、V, Nb, Taの水溶液を原料に用いることで同様にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の薄膜を得ることが出来る。なお、Tiと同族のZrについては水溶液が調製出来ない事が分かっており、ZrO<sub>2</sub>薄膜を同手法で作製することは困難と思われる。

【0010】〈電解浴の調製〉チタン水溶液は特開2001-322815「チタン含有水溶液の製造方法」と日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集(2000年10月11日発行)177ページに記載された原料、条件、手法によって種々調製可能だが、ここではチタンテトライソプロポキシド・Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>と水酸化テトラメチルアンモニウム・(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOHをモル比2:1に混合し、チタン濃度を0.05 Mとした溶液を用いた。上記溶液にヒドロキシベンゼン類(p-ヒドロキノン、レソルシノール、カテコール、1,2,4-ベンゼントリオール、ピロガロールなど)を添加する。ここではp-ヒドロキンを0.1Mの濃度で上記チタン溶液に添加した。

【0011】〈電解セルの構成〉導電性基板としてここではITOガラス(10 Ω/sq.)を用いたが、導電性であれば他の基板材料でも良い。対極には白金板を用い、飽和カロメル参照電極と共に一室型のガラスセルにセットした。セルの形状、材質は問わない。ここに上記溶液を基板が浸るだけの適量導入し、Arガスをバブリングして脱気した。脱気するのは空気中の酸素で原料のヒドロキノンが酸化されるのを抑制するためである。

【0012】〈電解条件〉浴温度は室温(20℃)としたが、温度調節はセルをウォーターバスに浸すことで可能であり、温度が高いほど薄膜成長速度は高速化できる。電解は基板の電位を制御する定電位電解でも電流密度を制御する定電流電解でも構わないが、ここではアノード電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、電解時間0-1800秒(電解電気量=0-1800mC/cm<sup>2</sup>)の定電流電解を行い、電解中の基板と参照電極の電位差(基板電位)の経時変化(クロノポテンシオグラム)を記録した。

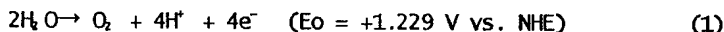
【0013】〈薄膜の熱処理〉得られた薄膜は、マッフル炉を用いて空気下、450℃、30分間熱処理した。

【0014】〈作製した薄膜の同定と膜厚測定、表面形態観察〉熱処理前後の薄膜について、X線回折測定装置により結晶状態を調べた。膜厚さは触針式表面粗さ計により測定した。得られた薄膜及び熱処理前の薄膜を濃アンモニア水に溶解した溶液のUV-VIS吸収スペクトルを測定した。薄膜表面形態は電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡により観察した。

【0015】〈実施例において得られた結果〉図1にハイドロキンを添加しない浴と添加した浴での同条件の

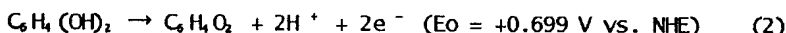
電解において記録されたクロノポテンシオグラムを示す。ハイドロキノンを加えない場合は、電解電流は主に\*

\* 水の酸化



により、副生したプロトンによって金属成分が基板上に析出するが、析出物が絶縁性のために基板の電位は急速に貴方向にシフトする。すなわち、析出物の抵抗のために大きな過電圧が必要となる。また、(1)の反応によ

※で酸素ガスが副生するために析出物は基板に対する付着性に乏しく、実質的に薄膜を得ることが困難であった。一方p-ハイドロキノンを追加すると、p-ハイドロキノンのp-ベンゾキノンへの酸化反応は



と熱力学的にはるかに容易であり、気体成分の発生も伴わない。これにより電解に要する過電圧は著しく減少し、薄膜の成長に伴う電位の変動も極めて小さい。後に示すように析出物はキノン種を含む複合体であり、これが導電性を有するために薄膜の連続的な成長が可能になる。

うに見える。熱処理によって膜体積は半分程度に減少しているにもかかわらず、クラックの生成などは全く見られず、薄膜の基板に対する付着性は極めて高い。

【0016】ハイドロキノンを追加した浴から得られる薄膜は淡黄色で、熱処理によって無色透明な膜となる。図2には熱処理前後の膜について膜厚さと電解電気量の関係をそれぞれ示した。膜厚さは電気量に対して直線的に増加しており、電気化学反応によって膜が成長していることが分かる。熱処理によって膜厚さがほぼ半分

【0020】同じ膜を原子間力顕微鏡(AFM)によっても観察した。断面プロファイルから、熱処理前の膜の凹凸高さが3ナノメートル前後であるのに対し、熱処理後のそれは1.6ナノメートル程度に減少しており、平滑さが向上していることが確認できる。観察した試料の膜厚さが熱処理前で1.3マイクロメートル、熱処理後で0.67マイクロメートルなので、いずれにしても極めて平滑度が高く、緻密な構造であることが分かる。このように緻密な構造の膜が得られるのは、これまでに知られているセラミックス薄膜の電解合成法と本手法の大きな相違である。

【0017】熱処理前後の薄膜のX線回折パターンを図3に示した。電析後に得られた熱処理前の膜(a)は、基板の回折ピークしか示さず、アモルファスであるが、熱処理後の膜(b)は、アナターゼ型酸化チタンに帰属される回折ピークを示し、結晶化していることが分かる。

【0021】以上のように、本発明は電気化学的反応活性を有する有機分子との複合化によって、導電性に極めて乏しいTiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などのセラミックス薄膜の電解合成を実現する。1マイクロメートルを超える膜厚さを容易に達成出来、得られる薄膜が緻密且つ平滑で極めて高い光学透明性を有することも特徴である。

【0018】電析直後に得られる熱処理前の膜の吸収スペクトル(図4(a))は350 nm付近に吸収極大を示し、この吸収が可視域に広がっているために淡黄色であるが、この吸収帯は熱処理によって(図4(b))完全に消失し、光学透明性に極めて優れた無色の膜となる。同時に360 nm付近から急激に立ち上がる紫外域の光吸収が現れるが、これは熱処理によって生成した結晶性酸化チタンのバンドギャップ遷移に基づく。熱処理前の膜は濃アンモニア水に溶解する。この溶液のスペクトル(図4(c))は320 nm付近に特徴的な吸収ピークを示す。p-ヒドロキノン及びp-ベンゾキノンアンモニア水に溶かした溶液(図4(d),(e))は同じ帯域に吸収ピークを示すことから、電析された薄膜がキノン種を含んでいることが分かる。チタン成分が電気化学的に反応活性なキノン種と複合化するため、本来電気的に絶縁性のチタンハイドロゲルに導電性が付与され、膜が厚くなっても薄膜の電気化学的な成長が停止しなかったものと思われる。

【0022】

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜電析過程のクロノポテンシオグラム

浴温20℃、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>のアノード電解

(a) 0.05M 塩基性チタン水溶液の場合

(b) 0.05M 塩基性チタン水溶液にp-ヒドロキノンを0.1M 添加した場合

【図2】通過電気量と膜厚の関係

(a) 熱処理前

(b) 熱処理後

【図3】得られた薄膜のX線回折パターン

(a)塩基性チタン水溶液にヒドロキノンを添加した混合溶液から、1mA/cm<sup>2</sup>、100秒間アノード電解して得られた膜

(b) (a)の膜を空気下、450℃、30分間熱処理した膜

【図4】図4 紫外可視吸収スペクトル

(a)熱処理前の膜(図3(a)に相当)

(b)熱処理後の膜(図3(b)に相当)

(c)(a)の膜を濃アンモニア水に溶解した溶液

(d)p-ヒドロキノンを濃アンモニア水に溶解した溶液

(e)p-ベンゾキノンを濃アンモニア水に溶解した溶液

【図1】

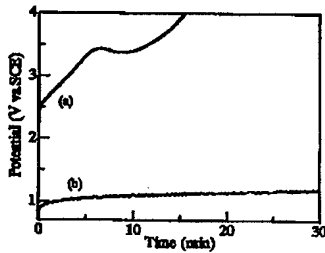


図1 薄膜電析過程のクロノポテンシオグラム  
浴温 20℃、電流密度 1mA/cm<sup>2</sup> のアノード電解

(a) 0.06M 塩基性チタン水溶液の場合

(b) 0.06M 塩基性チタン水溶液に p-ヒドロキノン を 0.1M 添加した場合

【図2】

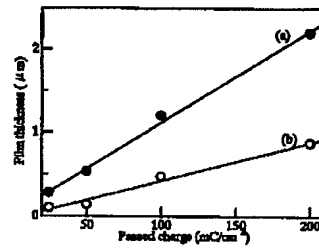


図2 通過電流量と膜厚の関係

(a) 熱処理前

(b) 熱処理後

【図4】

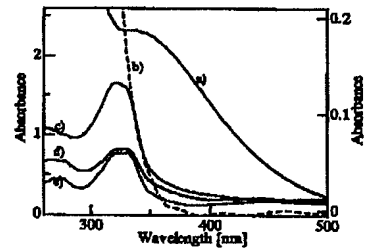


図4 紫外可視吸収スペクトル

(a) 熱処理前の膜(図3(a)に相当)

(b) 熱処理後の膜(図3(b)に相当)

(c) (a)の膜を濃アンモニア水に溶解した溶液

(d) p-ヒドロキノンを濃アンモニア水に溶解した溶液

(e) p-ベンゾキノンを濃アンモニア水に溶解した溶液

【図3】

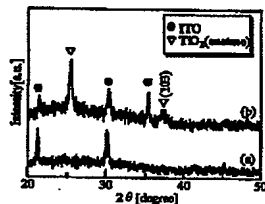


図3 得られた薄膜のX線回折パターン

(a) 塩基性チタン水溶液にヒドロキノンを添加した混合溶液から、1mA/cm<sup>2</sup>、100秒間アノード電解して得られた膜

(b) (a)の膜を空気中、450℃、30分間熱処理した膜

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 司  
岐阜県岐阜市南鏡島4丁目29番地1

(72)発明者 箕浦 秀樹  
岐阜県羽島郡笠松町下新町100

(72)発明者 高橋 康隆  
岐阜県岐阜市安食字志良古26-159

(72)発明者 伴 隆幸  
岐阜県岐阜市城田寺53-8 ハイッサカノ  
202号

(72)発明者 澤谷 清一  
岐阜県岐阜市折立841番地 安田学研会館  
北棟110号

(72)発明者 大矢 智一  
愛知県名古屋市北区金城4-9-2